中国科学技术大学本科生课程

量子化学
Quantum Chemistry

李震宇

化学物理系、合肥微尺度物质科学国家研究中心

第三章 群的表示理论

主要内容

- ✓ 对称操作的矩阵表示
- ✓ 群表示及其性质
- ✓ 不可约表示的性质
- ✓ 群论与量子力学

直观描述 → 抽象的数学表达式

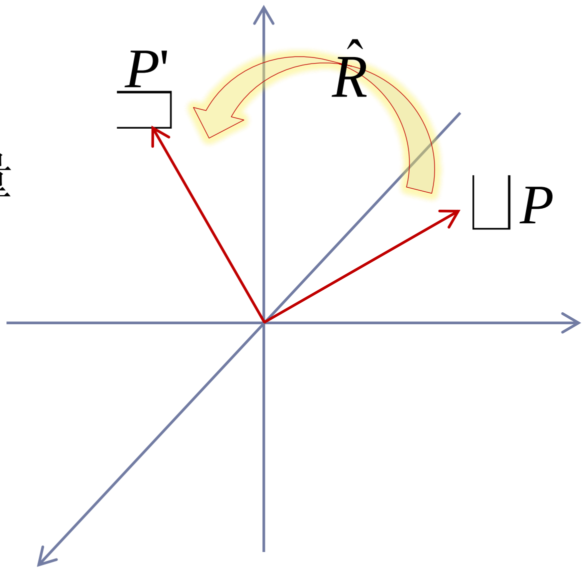
§ 3.1 对称操作的矩阵表示

□给定坐标系下，空间中任一点坐标表示为

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} = \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

坐标向量
列向量

基矢向量
行向量



□对称操作$\hat{R}$作用下，点P移动到P'
新旧坐标之间通过矩阵**R**相联系

$$P \xrightarrow{\hat{R}} P'$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R})_{3\times 3} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

R即是对称操作$\hat{R}$的矩阵表示

坐标变换

(1) 恒等操作

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{E}$的矩阵表示:

$$\boxed{\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

(2) 中心反演

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{i}} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{i}$ 的矩阵表示:

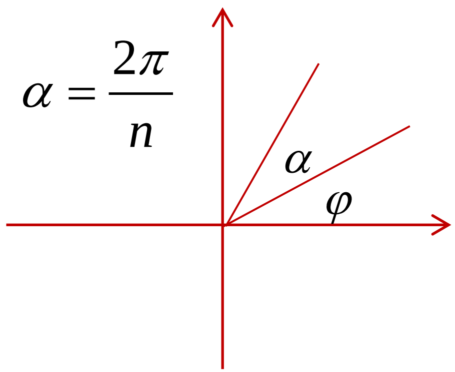
$$\boxed{\mathbf{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}$$

坐标变换

(3) 真转动

$\hat{C}_n(z)$

$$\alpha = \frac{2\pi}{n}$$



$$x' = r\sin\theta\cos(\varphi+\alpha)$$
$$= r\sin\theta[\cos\varphi\cos\alpha - \sin\varphi\sin\alpha]$$
$$= x\cos\alpha - y\sin\alpha$$

$$y' = x\sin\alpha + y\cos\alpha \qquad z' = z$$

即：$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{C}_{nz} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

推广：$$\mathbf{C_n^k} = \begin{pmatrix} \cos(k\alpha) & -\sin(k\alpha) & 0 \\ \sin(k\alpha) & \cos(k\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{C_n})^k$$

$$\hat{C}_n^k$$

$$\mathbf{C_n^{-1}} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{C_n})^{-1}$$

$$\hat{C}_n^{-1} = \left(\hat{C}_n\right)^{n-1}$$

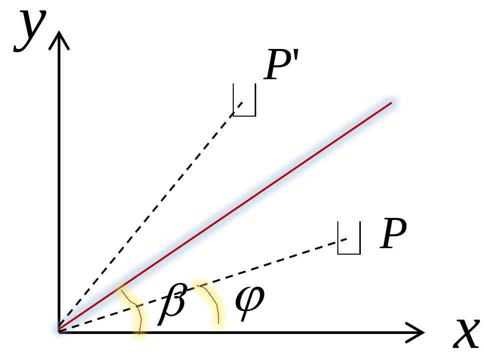
坐标变换

(4) 反映

- 反映操作$\hat{\sigma}_h$(即$\hat{\sigma}_{xy}$)

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{\sigma}_h} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \longrightarrow \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{h}}(\mathbf{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- 反映操作$\hat{\sigma}_v$(包含z轴，与σ_{xz}夹角为β)



$$P \to \left(x = r\sin\theta\cos\varphi, y = r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta\right)$$

$$\begin{aligned} P' \to x' &= r\sin\theta\cos\left(2\beta-\varphi\right) \\ &= r\sin\theta\left(\cos 2\beta\cos\varphi + \sin 2\beta\sin\varphi\right) \\ &= x\cos 2\beta + y\sin 2\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y' &= r\sin\theta\sin\left(2\beta-\varphi\right) \\ &= r\sin\theta\left(\sin 2\beta\cos\varphi - \cos 2\beta\sin\varphi\right) \end{aligned}$$

$$z' = z$$

$$\longrightarrow \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{v}} = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

坐标变换

(5)像转动

首先，$\hat{R}_1\hat{R}_2$的矩阵表示为$\mathbf{R_1R_2}$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R_1}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_2} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = (\mathbf{R_2}) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R_2})(\mathbf{R_1}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

因此，$\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h\hat{C}_n$的矩阵表示为$\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{h}\mathbf{C_n}$

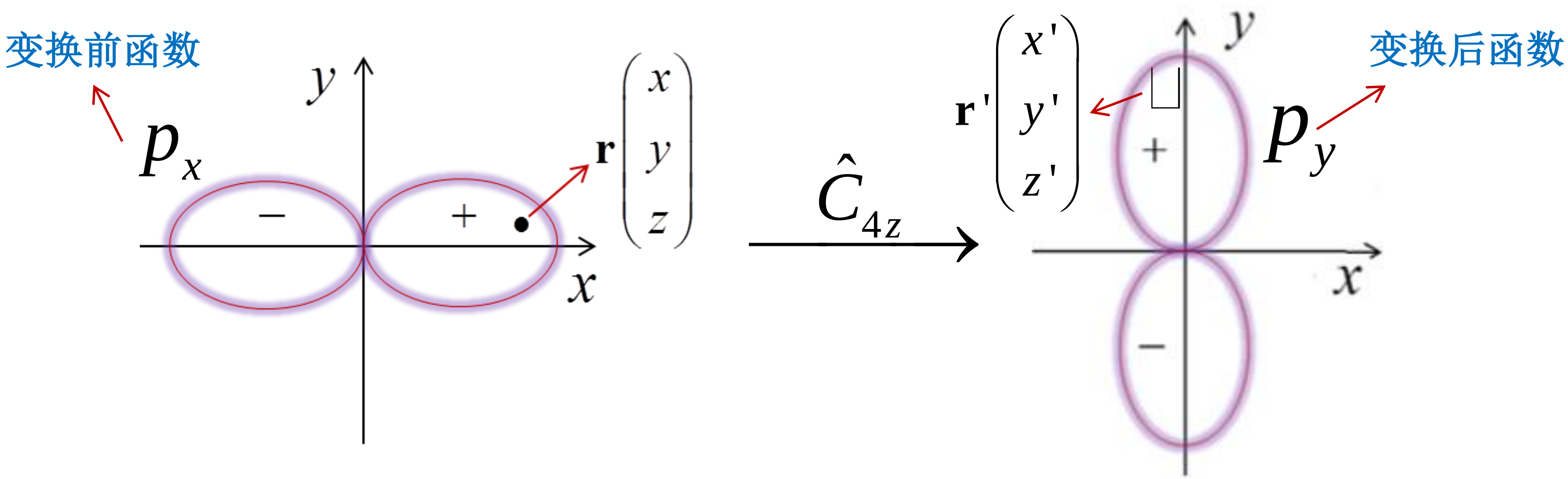
$$\mathbf{S_n(z) = C_n}\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{h} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

对称操作作用于函数

$$f(x,y,z) \equiv f(\mathbf{r}) \xrightarrow{\hat{R}} ?$$

点的坐标变了
函数形式变了

$$f'(\mathbf{r}')$$



□直观图像：p_x经过旋转操作变成p_y

□数学定义：变换前函数在$\mathbf{r}$的值等于变换后函数在$\mathbf{r}'$的值

（几何意义：函数对应的图形不变）

$$f'(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \left(\hat{R}f\right)\left(\hat{R}\mathbf{r}\right) = f(\mathbf{r})$$

$$\boxed{\left(\hat{R}f\right)(\mathbf{r}) = f\left(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}\right)}$$

$$\boxed{\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{R}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}}$$

对称操作作用于函数

$$2p_x = Nr\sin\theta\cos\varphi e^{-r/2} = Nxe^{-(x^2+y^2+z^2)^{1/2}/2}$$

$$\hat{C}_4(2p_x) = ?$$

根据定义：$\hat{C}_4\left(2p_x(\mathbf{r})\right) = 2p_x\left(\hat{C}_4^{-1}(\mathbf{r})\right)$

而 $\hat{C}_4^{-1}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \hat{C}_4^3\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 270^0 & -\sin 270^0 & 0 \\ \sin 270^0 & \cos 270^0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix}$

$$\therefore \quad \hat{C}_4(z)f(x,y,z) = f(y,-x,z)$$

$$\therefore \quad \hat{C}_4(z)(2p_x) = Nye^{-\sqrt{y^2+\left(-x^2\right)+z^2}/2} = 2p_y$$

直观图像

同理，$\hat{C}_4(z)\left(2p_y\right) = -2p_x$，$\hat{C}_4(z)(2p_z) = 2p_z$

或用球坐标系： $(r,\theta,\varphi) \xrightarrow{\hat{C}_4^{-1}} \left(r,\theta,\varphi-\dfrac{\pi}{2}\right)$

函数空间作为对称操作的表示空间

考虑一组线性无关的函数：$f_1, f_2 \cdots f_n$

其所有的线性组合构成一个线性空间：$H\{f_1,\cdots f_n\}$

$\{f_i\}$为 H 的基函数。

如果在对称操作下满足封闭性,即：

$$g=\sum_i C_i f_i \quad \in \quad H \qquad \text{则：} \quad \hat{R}g = g' \quad \in H$$

则称该函数空间构成对称操作$\hat{R}$的一个表示空间（不变空间或荷载空间）。

由一组基函数的变换性质，可以得到对称操作的一个矩阵表示：

$$\hat{R}(f_1, f_2,\cdots f_n)=(g_1,\cdots g_n)=(f_1, f_2,\cdots f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots \\ R_{21} & R_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}_{n\times n}$$

H的封闭性保证了矩阵**R**的存在

函数空间作为对称操作的表示空间

以$\left(f_1, f_2, f_3\right)=\left(x^2-y^2, 2xy, x^2+y^2\right)$为基$\xrightarrow{\hat{C}_3}$?

$\boxed{\hat{R}f(\vec{r})=f\left(\hat{R}^{-1}\vec{r}\right)}$ 坐标逆变换：

$$\hat{C}_3^{-1}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x'\\y'\\z'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}x+\frac{\sqrt{3}}{2}y\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{1}{2}y\\ z\end{pmatrix}$$

函数空间作为对称操作的表示空间

$$\hat{C}_3\left(x^2-y^2\right)=x'^2-y'^2=\left(-\frac{1}{2}x+\frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2-\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{1}{2}y\right)^2$$

$$=-\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{2}y^2-\sqrt{3}xy$$

$$=-\frac{1}{2}\left(x^2-y^2\right)-\frac{\sqrt{3}}{2}(2xy)\quad=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0\end{pmatrix}$$

同理：

$$\hat{C}_3(2\mathrm{xy})=\frac{\sqrt{3}}{2}\left(x^2-y^2\right)-\frac{1}{2}(2xy)=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{1}{2}\\0\end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3\left(x^2+y^2\right)=x^2+y^2=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

所以：

$$\hat{C}_3\left(f_1,f_2,f_3\right)=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

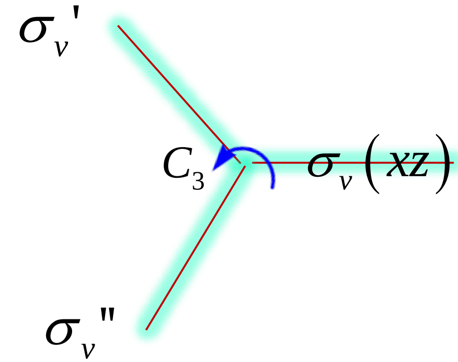
$$\boxed{\mathbf{C_3}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}}$$

----$\hat{C}_3$的一个3维矩阵表示。

函数空间作为对称操作的表示空间

推广到C_{3v}点群的其他操作，选择σ_a为$\sigma_v(xz)$

$$\because \quad \hat{\sigma}_V^{-1}(xz)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$



$$\therefore \quad \hat{\sigma}_V(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$$

$$\boxed{\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

由乘法关系$\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3\hat{C}_3$，$\sigma_v' = \sigma_v\hat{C}_3$，$\sigma_v'' = \sigma_v\hat{C}_3^2$，可得其他矩阵表示

函数空间作为对称操作的表示空间

总之，选取基函数为：$(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$

可以得到 C_{3V} 点群6个对称操作的**矩阵表示**：

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}'_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}''_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

函数空间作为对称操作的表示空间

易证明矩阵与对称操作具有相同的乘法关系

若：

$$\hat{S}(f_1,\cdots,f_n)=(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}$$

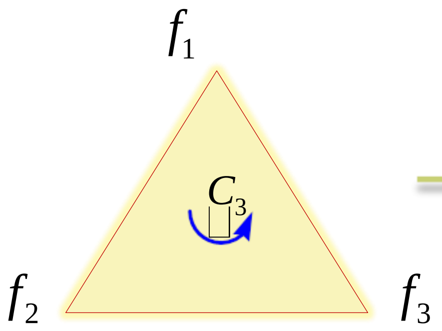
$$\hat{R}(f_1,\cdots,f_n)=(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

则有：

$$\hat{S}\hat{R}(f_1,\cdots,f_n)=\hat{S}(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

$$=(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

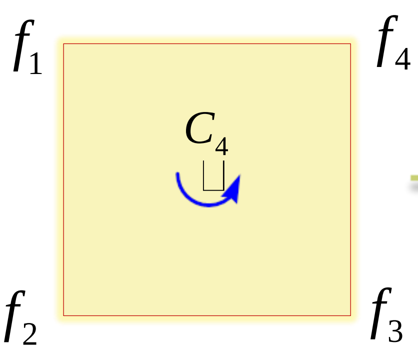
原子轨道作为基函数



$$\hat{C}_3\begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_2 & f_3 & f_1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\hat{C}_3$以(f_1, f_2, f_3)为基函数的3维矩阵表示



$$\hat{C}_4\begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_2 & f_3 & f_4 & f_1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\hat{C}_4$以(f_1, f_2, f_3, f_4)为基函数的4维矩阵表示

这里的基函数可以是任意原子轨道吗？ [课堂问答]

对称操作作用于算符

1）问题：　薛定谔方程 $\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})=\varepsilon\psi(\mathbf{r})\xrightarrow{\hat{R}}?$

两边作用$\hat{R}$，则$\hat{R}\left[\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\right]=\varepsilon\hat{R}\left[\psi(\mathbf{r})\right]$

$$\boxed{\hat{H}\left(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}\right)\psi\left(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}\right)=\varepsilon\psi\left(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}\right)}$$

$$\left[\hat{R}\hat{H}(\mathbf{r})\hat{R}^{-1}\right]\left[\hat{R}\psi(\mathbf{r})\right]=\varepsilon\left[\hat{R}\psi(\mathbf{r})\right] \longrightarrow \hat{H}'\psi'=\varepsilon\psi'$$

变换后薛定谔方程

2）结论：　$\hat{H}\psi=\varepsilon\psi\xrightarrow{\hat{R}}\hat{H}'\psi'=\varepsilon\psi'$

$$\boxed{\hat{H}'(\mathbf{r})=\hat{R}\hat{H}(\mathbf{r})\hat{R}^{-1}=\hat{H}\left(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}\right),\quad \psi'(\mathbf{r})=\psi\left(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}\right)}$$

- 一般情形下，$\hat{H}(\mathbf{r})$与$\hat{H}'(\mathbf{r})$数学形式不同；如果相同，则称哈密顿量对于操作$\hat{R}$是不变的，此时

$$\hat{H}'(\mathbf{r})=\hat{R}\hat{H}(\mathbf{r})\hat{R}^{-1}=\hat{H}(\mathbf{r})\Rightarrow \hat{H}\hat{R}=\hat{R}\hat{H}$$

$\boxed{\hat{H}\text{与}\hat{R}\text{对易}}$

- 可以证明，分子点群的所有对称操作$\hat{R}$均与$\hat{H}$对易

  直观地说，就是在点群的对称操作下，分子的哈密顿量不变

§3.2 群表示及其性质

群表示的定义

若矩阵群 $\Gamma\{\mathbf{E}, \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \cdots\}$ 是抽象群 $G\{\hat{E}, \hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\cdots\}$ 的一个**同态映像**，则Γ称为G的一个矩阵表示。

[说明]：

- 矩阵群的元素是同阶方阵；
- 矩阵群的运算规则：矩阵乘法；
- 矩阵群的单位元为：单位矩阵；
- 由数字1构成的矩阵群是任何群G的一个同态映像，称全对称表示。
- 一个抽象群可以有无穷多个矩阵表示。

等价表示

定义：如果群的表示 Γ 与 Γ’ 的矩阵，以同一相似变换相关联，则 Γ 与 Γ’ 为等价表示。

$$\Gamma: \quad \mathbf{E},\ \mathbf{A},\ \mathbf{B},\ \mathbf{C},\ \ldots\ldots$$

$$\Gamma': \quad \mathbf{E}',\ \mathbf{A}',\ \mathbf{B}',\ \mathbf{C}',\ \ldots\ldots$$

两者等价，是指满足下列关系：

$$\mathbf{A}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P},\quad \mathbf{B}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{P},\quad \mathbf{C}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}\mathbf{P},\quad \ldots\ldots$$

P 是一个非奇异方阵（ $|\mathbf{P}| \neq 0$ ），但不一定是群表示的矩阵。

等价表示示例

上节中，选取基函数为：

$$\left(f_1, f_2, f_3\right)=\left(x^2-y^2, 2xy, x^2+y^2\right)$$

可以得到 C_{3V} 点群6个对称操作的矩阵表示 (Γ_1)：

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_V=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}'_V=\begin{pmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}''_V=\begin{pmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

等价表示示例

选取基函数为：$(g_1, g_2, g_3) = (x^2, 2xy, y^2)$

则可以得到C_{3V}点群6个对称操作的矩阵表示如下(Γ_2)：

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{C_3} = \begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4 \\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C_3^2} = \mathbf{C_3 C_3} \qquad \boldsymbol{\sigma}'_{\mathbf{V}} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}}\mathbf{C_3} \qquad \boldsymbol{\sigma}''_{\mathbf{V}} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}}\mathbf{C_3^2}$$

两组基函数有变换关系：$(x^2, 2xy, y^2) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

即：

$$\boxed{(g_1, g_2, g_3) = (f_1, f_2, f_3)\mathbf{P}^{-1}} \qquad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{P}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

等价表示示例

易证明两组对称操作矩阵有变换关系：

$$\boxed{\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_2)=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_1)\mathbf{P}}$$

$$\mathbf{P}=\begin{pmatrix}1/2 & 0 & -1/2\\ 0 & 1 & 0\\ 1/2 & 0 & 1/2\end{pmatrix}$$

例如：

$$\mathbf{C}_3(\boldsymbol{\Gamma}_2)=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}_3(\boldsymbol{\Gamma}_1)\mathbf{P}$$

$$\mathbf{P}^{-1}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4\\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4\\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1/2 & 0 & -1/2\\ 0 & 1 & 0\\ 1/2 & 0 & 1/2\end{pmatrix}$$

一个对称操作（算符）在同一个函数空间（x,y的二次齐次函数）的作用效果，只是基函数的选取是不同的。可见，等价表示本质上是“相同”的表示。

矩阵的迹

矩阵的迹（对角元之和）： $Tr\,\mathbf{A} = \sum_i A_{ii}$

由于相似变换不改变矩阵的迹（对角元素之和），因此：

等价表示的相应矩阵的迹相同。即：

若： $\mathbf{A}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}, \quad \mathbf{B}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{P}, \quad \ldots\ldots$

则： $Tr\,\mathbf{A} = Tr\,\mathbf{A}', \quad Tr\,\mathbf{B} = Tr\,\mathbf{B}', \quad \ldots\ldots$

证明： $Tr(\mathbf{ABC}) = Tr(\mathbf{BCA})$

$$\sum_i (\mathbf{ABC})_{ii} = \sum_i \left(\sum_j \sum_k a_{ij} b_{jk} c_{ki} \right) = \sum_j \left(\sum_i \sum_k b_{jk} c_{ki} a_{ij} \right) = \sum_j (\mathbf{BCA})_{jj}$$

故有： $Tr(\mathbf{A}') = Tr(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}) = Tr(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{P}\mathbf{A}) = Tr(\mathbf{A})$

特征标

群表示理论中，矩阵的迹称特征标：　$\chi(\hat{R}) = Tr\,\mathbf{R}$

两个表示等价的充要条件是特征标相同。

$$\left\{\chi_{\Gamma}(\hat{R})\right\} = \left\{\chi_{\Gamma'}(\hat{R})\right\},\quad \forall \hat{R} \in G$$

群的一个多维表示一定有无穷多个表示与之等价。

特征标

同一共轭类的群元素，其特征标相同。

[证] 设： $\hat{A},\ \hat{B},\quad \hat{X} \in G$

且 A 与 B共轭： $\hat{A} = \hat{X}^{-1}\hat{B}\hat{X}$

群元素： $\hat{A},\ \hat{B},\quad \hat{X},\ \hat{X}^{-1}$

相应的矩阵 ： $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{X},\ \mathbf{X}^{-1}$

则由群表示的定义： $\mathbf{A} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{X}$

矩阵与操作有相同的乘积关系

且： $\mathbf{X}\mathbf{X}^{-1} = \mathbf{E}$

所以： $\chi(\hat{A}) = \chi(\hat{B})$

相似变换不改变矩阵的迹

特征标

例如：考虑C_{3V}点群各对称操作的矩阵表示，选基函数为：

$$(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$$

则：

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}'_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}''_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

可见：

$$\chi(E) = 3$$

$$\chi(C_3) = \chi(C_3^2) = 0$$

$$\chi(\sigma_V) = \chi(\sigma'_V) = \chi(\sigma''_V) = 1$$

可约与不可约表示

矩阵的直和

例：

$$\mathbf{C}_3 = \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

可分解为两个子方阵：

$$\mathbf{C}_3^{a} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{C}_3^{b} = (1)$$

矩阵的直和： $\mathbf{C}_3 = \mathbf{C}_3^{a} \oplus \mathbf{C}_3^{b}$

可约与不可约表示

由矩阵的乘法规则可知：方块化的矩阵的乘法为方块对方块的乘法。每组小方块矩阵服从同样的乘法次序。因此，一组子方块矩阵也构成群的一个表示。

C_{3V}点群的三维表示Γ：

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\qquad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\qquad \mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_V=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\qquad \boldsymbol{\sigma}'_V=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\qquad \boldsymbol{\sigma}''_V=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{E}=\mathbf{E}^a\oplus\mathbf{E}^b,\quad \mathbf{C}_3=\mathbf{C}_3^a\oplus\mathbf{C}_3^b,\quad \ldots\ldots$$

子方块矩阵分别构成C_{3V}点群的二维和一维表示：

$$\Gamma_a:\left\{\mathbf{E}^a,\ \mathbf{C}_3^a,\ \mathbf{C}_3^{2a},\ \ldots\ldots\right\}\qquad \Gamma_b:\left\{\mathbf{E}^b,\ \mathbf{C}_3^{\ b},\ \mathbf{C}_3^{2b},\ \ldots\ldots\right\}\qquad \boxed{\Gamma=\Gamma_a\oplus\Gamma_b}$$

$E^b=(1)$, $C_3{}^b=(1)$, $C_3{}^{2b}=(1)$, … 全对称表示

可约与不可约表示

群的一个表示，如果它的所有矩阵可以借助于某一个相似变换变成相同形式的对角方块化矩阵，则此表示是可约的，否则是不可约的。

例如，前述C_{3V}群的两个三维表示：

Γ_1：

--- 可约表示

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_V=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}'_V=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}''_V=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

Γ_2：

--- 可约表示

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}1/4&\sqrt{3}/2&3/4\\-\sqrt{3}/4&-1/2&\sqrt{3}/4\\3/4&-\sqrt{3}/2&1/4\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}_V=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^2=\mathbf{C}_3\mathbf{C}_3\qquad \boldsymbol{\sigma}'_V=\boldsymbol{\sigma}_V\mathbf{C}_3\qquad \boldsymbol{\sigma}''_V=\boldsymbol{\sigma}_V\mathbf{C}_3^2$$

可约与不可约表示

总结上述讨论：

1. 一个群可以有无穷多个矩阵表示，但其中很多是等价表示，对于相互等价的表示，我们只需研究其中的一个。

2. 一个群可以有很多个不等价表示，但其中很多是可约的，对于可约表示，我们可以将其约化为不可约表示的直和。

3. 研究群的性质，只需研究其不等价的不可约表示的性质。对于有限阶的群，其不等价不可约表示的数目是有限的。

群的所有不等价不可约表示的性质就完全代表了群的性质。

习题

19. 试利用$(x^2, 2xy, y^2)$在$\hat{C}_3$作用下的变换性质，求$\hat{C}_3$的一个矩阵表示。

20. 写出C_4和D_2点群的对称操作对点(x, y, z)作用的(3x3)矩阵。

21. 以原子轨道$(2p_x, 2p_y, 2p_z)$为基函数，试求NH_3分子点群的矩阵表示。

§3.3 不可约表示的性质

群的重要性质被概括在各种表格中，其中最频繁使用的是不可约表示的特征标表。

群元素，对称操作

对称操作的表示空间（荷载空间）的基函数

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	1次齐次函数	2次齐次函数
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$

不可约表示

特征标

p轨道、偶极矩

d轨道、极化率

http://www.webqc.org/symmetry.php

不可约表示的慕利肯(Mullicken)记号

一维表示:A 或 B　　二维表示:E　　三维表示: T (F)

A —— $\chi(C_n)=1$

B —— $\chi(C_n)=-1$

如果特征标既不是1也不是-1呢? [课堂问答]

下标1 —— $\chi(\sigma_V)=1$　$\chi(C_2')=1$

下标2 —— $\chi(\sigma_V)=-1$　$\chi(C_2')=-1$

上标$'$ —— $\chi(\sigma_h)=1$　　下标g —— $\chi(i)=1$

上标$''$ —— $\chi(\sigma_h)=-1$　　下标u —— $\chi(i)=-1$

广义正交定理（矩阵元正交定理）

群的表示的矩阵元的记号： $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$

第i个不可约表示、对称操作 $\hat{R}$ （群的元素）的矩阵的m行n列

定理1（广义正交定理）：若 Γ_i，Γ_j 为群的不可约表示，则：

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

式中 h 为群的阶（对称操作的数目），l_j 为Γ_j 的维数（该表示中每个矩阵的阶）

广义正交定理（矩阵元正交定理）

可将定理改写为：

$$(\Gamma_i(\hat{R}_1)_{mn},\Gamma_i(\hat{R}_2)_{mn},\cdots,\Gamma_i(\hat{R}_h)_{mn})^*\begin{pmatrix}\Gamma_j(\hat{R}_1)_{m'n'}\\ \vdots \\ \Gamma_j(\hat{R}_h)_{m'n'}\end{pmatrix}=\sqrt{\frac{h}{l_i}}\cdot\sqrt{\frac{h}{l_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

不可约表示的每一套矩阵元，构成h维空间的一个向量。
广义正交定理告诉我们这些向量是彼此正交的。

h ——向量的维数（分量数）

$\sqrt{\dfrac{l_i}{h}}$ ——向量的长度（模）

$\sum_{\hat{R}}\Gamma_i(\hat{R})^*_{mn}\Gamma_j(\hat{R})_{m'n'}$ ——两向量的标积

广义正交定理（矩阵元正交定理）

例如，C_{3V}点群有三个不等价的不可约表示，其一组矩阵元可以构成6维向量空间的向量，这些向量相互正交：

C_{3V}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_V\ (XZ)$	σ_V'	σ_V''
$\Gamma_1\ (A_1)$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2\ \ (A_2)$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3\ (E)$	$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$

向量空间的维数（对称操作的数目，即群的阶） $h = 6$

正交的向量数，由不可约表示矩阵元的数目给出： $l_1^{\,2} + l_2^{\,2} + l_3^{\,2} = 6$

广义正交定理（矩阵元正交定理）

n 维向量空间的正交向量的数目不多于 n 个，这表明：不可约表示维数的平方和必须小于或等于群的阶：

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 \le h = 6$$

数学上可严格证明下面的结论：

推论1：群的不等价不可约表示的维数平方和等于群的阶。即：

$$\sum_i l_i^2 = h$$

求和包括所有不等价的不可约表示。

特征标正交定理

定理2：若$\chi_i(\hat{R}), \chi_j(\hat{R})$是群 G 的不可约表示的特征标，则

$$\sum_{\hat{R}}^{h} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = h\delta_{ij}$$

证明：
$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$
（对所有对角矩阵元成立）

令： $m = n \quad m' = n'$ 　　并对所有行指标求和：

$$\sum_{m}^{l_i}\sum_{m'}^{l_j}\sum_{\hat{R}}\left(\Gamma_i(\hat{R})^*_{mm}\Gamma_j(\hat{R})_{m'm'}\right) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij}\sum_{m}^{l_i}\sum_{m'}^{l_j}\delta_{mm'}\delta_{mm'}$$

$$左 = \sum_{\hat{R}}\left(\sum_{m}\Gamma_i(\hat{R})^*_{mm}\sum_{m'}\Gamma_j(\hat{R})_{m'm'}\right) = \sum_{\hat{R}}\chi_i(\hat{R})^*\chi_j(\hat{R})$$

$$右 = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij} l_i = h\delta_{ij}$$

特征标正交定理

令：$i=j$，得：

推论2：不可约表示特征标的平方和等于群的阶。即：

$$\sum_{\hat{R}} \left|\chi_i(\hat{R})\right|^2 = h$$

其逆命题也成立，即：

若群表示特征标平方和等于群的阶，则该表示一定是不可约的。　　（群表示的不可约性判据）

$i \neq j$

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i^*(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \qquad \left(\chi_i(\hat{R})\chi_i(\hat{R}_2)\cdots\chi_i(\hat{R}_h)\right)^* \begin{pmatrix} \chi_j(\hat{R}) \\ \vdots \\ \chi_j(\hat{R}_h) \end{pmatrix} = 0$$

即：以两个不等价不可约表示的特征标作为分量的两个h维向量相互正交。

特征标正交定理

因为同一类的元素特征标相同，可以把对对称操作的求和变成对类的求和：

$$\sum_{p}^{k} g_p \chi_i^*(p)\chi_j(p) = h\delta_{ij}$$

式中 p 为群的类，g_p为 p 类中群元素的数目。

上式可写为：
$$\sum_{p}^{k} \sqrt{\frac{g_p}{h}}\chi_i(p)^* \cdot \sqrt{\frac{g_p}{h}}\chi_j(p) = \delta_{ij}$$

或改写为：
$$\left(\sqrt{\frac{g_1}{h}}\chi_i(1),\quad \cdots,\quad \sqrt{\frac{g_k}{h}}\chi_i(k)\right)^* \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{g_1}{h}}\chi_j(1) \\ \vdots \\ \sqrt{\frac{g_k}{h}}\chi_j(k) \end{pmatrix} = \delta_{ij}$$

这表明如果群有k个共轭类，则不同类的加权重特征标构成k维向量的分量，如果这些k维向量属于不同不可约表示，则它们相互正交。即：

由不可约表示的加权重特征标，构成k维向量空间相互正交的单位向量。

特征标正交定理

例：C_{3V}群，有3个类（k=3）

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_V$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$$\Gamma_1(A_1) \quad \begin{pmatrix} \sqrt{1/6} \\ \sqrt{2/6} \\ \sqrt{3/6} \end{pmatrix}$$ 三维向量

$$\Gamma_2(A_2) \quad \begin{pmatrix} \sqrt{1/6} \\ \sqrt{2/6} \\ -\sqrt{3/6} \end{pmatrix}$$ 三维向量

$$\Gamma_3(E) \quad \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} \\ -\sqrt{2/6} \\ 0 \end{pmatrix}$$ 三维向量

显然，有多少个不可约表示，就有多少个k维向量，但k维空间相互正交的向量数目不多于k个，所以不可约表示的数目不多于类的数目（k个）。

数学上可严格证明下面的结论：

推论3：群的不等价的不可约表示的数目等于群的类的数目。

C_{3V}群特征标表推导

C_{3V}点群有3个共轭类。由推论3，该群有 3个不等价的不可约表示

由推论1：
$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$$

$$l_1 = l_2 = 1 \quad l_3 = 2$$

∴ 只能有2个一维表示，1个二维表示，于是：

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_V$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	a	b
Γ_3	2	c	d

C_{3V}群特征标表推导

1）Γ_1 与Γ_2 正交： $1\cdot 1+2\cdot 1\cdot a+3\cdot 1\cdot b=0$

2）特征标的平方和等于群的阶： $1\cdot 1+2\cdot a\cdot a+3\cdot b\cdot b=6$

得： $\begin{cases} a=1 \\ b=-1 \end{cases}$ $\begin{cases} a=-\dfrac{7}{5} \\ b=\dfrac{3}{5} \end{cases}$ （不合理，舍去）

同理： $\begin{cases} c=-1 \\ d=0 \end{cases}$

故特征标表为：

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_V$
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1
$\Gamma_3(E)$	2	-1	0

可约表示的分解（约化）

根据定义，任一可约表示Γ：

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}} \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & & & & \\ & \mathbf{A}_2 & & & \\ & & \mathbf{A}_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \qquad \mathbf{B} \xrightarrow{\mathbf{P}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{P}} \begin{pmatrix} \mathbf{B}_1 & & & & \\ & \mathbf{B}_2 & & & \\ & & \mathbf{B}_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

如果已知所有的不可约表示Γ_{j}，则：

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3 \oplus \cdots = \sum_j a_j\Gamma_j$$

a_j是Γ_j出现的次数，问题：$a_j = ?$

可约表示的分解定理

定理3（可约表示的分解定理）：可约表示Γ可通过相似变换转化为不可约表示的直和，第 i 个不可约表示出现的次数为：

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}}^{h} \chi_i(\hat{R})^* \chi_\Gamma(\hat{R})$$

证明：　由：$\Gamma = \sum_j a_j \Gamma_j$　　易见：$\chi_\Gamma(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_j(\hat{R})$

两边同时：$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \times$

则：

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_\Gamma(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \sum_j a_j \chi_j(\hat{R})$$

$$= \sum_j a_j \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = \sum_j a_j (h\delta_{ij}) = h a_i$$

以上证明利用了特征标正交定理。

可约表示的分解定理

定理3可改写为对类的求和：

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{p}^{k} g_p \chi_i(p)^* \chi_\Gamma(p)$$

例子，将C3V的一个表示Γ约化：

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}'_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}''_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

特征标：

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_V$
Γ_1	3	0	1

由定理3：

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}\left[\chi^*_{A_1}(\hat{E})\chi_\Gamma(\hat{E}) + \chi^*_{A_1}(\hat{C}_3)\chi_\Gamma(\hat{C}_3) + \cdots + \chi^*_{A_1}(\hat{\sigma}''_V)\chi_\Gamma(\hat{\sigma}''_V)\right]$$

$$= \frac{1}{6}\left[1\cdot 3 + 1\cdot 0 + 1\cdot 0 + 1\cdot 1 + 1\cdot 1 + 1\cdot 1\right] = 1$$

同理可得： $a_{A_2} = 0$ $\quad a_E = 1$ $\qquad \therefore \quad \Gamma = A_1 \oplus E$

水分子振动模

水分子对称性为C2v，其所有可能运动模式都可以通过原子i离开平衡位置的位移xi、yi、zi的线性组合得到

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$			
A_1	1	1	1	1	z		x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1		R_x	xy
B_1	1	-1	1	-1	x	R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	R_z	yz
Γ_m	9	-1	3	1			

$$\Gamma_m = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

水分子整体的平动和转动： $\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$

振动模： $\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_1$

矩阵的直积乘积

定义

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|c} a_{11}\mathbf{B} & a_{12}\mathbf{B} \\ \hline a_{21}\mathbf{B} & a_{22}\mathbf{B} \end{array}\right)_{6\times 6}$$

其中，

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \quad a_{11}\mathbf{B} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

迹：

$$\chi(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}) = a_{11}\chi(\mathbf{B}) + a_{22}\chi(\mathbf{B}) = \chi(\mathbf{A})\chi(\mathbf{B})$$

直积矩阵的迹等于两个直因子矩阵的迹的普通乘积。

直积表示

假如以函数 (f_1, f_2) 为基，可以支撑群的一个二维表示空间：

$$(f_1, f_2) \to \hat{R}(f_1, f_2) = (f_1, f_2)(\mathbf{R_f})_{2\times 2}$$

以函数 (g_1, g_2, g_3) 为基，可以支撑群的一个三维表示空间：

$$(g_1, g_2, g_3) \to \hat{R}(g_1, g_2, g_3) = (g_1, g_2, g_3)(\mathbf{R_g})_{3\times 3}$$

则以全部乘积函数为基：$\left(f_1g_1, f_1g_2, f_1g_3, f_2g_1, f_2g_2, f_2g_3\right)$

可以支撑起一个 $2\times 3 = 6$ 维的函数空间，它是对称操作的表示空间：

$$\hat{R}(f_1g_1, \cdots, f_2g_3) = (f_1g_1, \cdots, f_2g_3)(\mathbf{R_{fg}})_{6\times 6}$$

且可以证明：

$$\boxed{\mathbf{R_{fg}} = \mathbf{R_f} \otimes \mathbf{R_g}}$$

直积表示

定理4 直积表示的特征标等于直因子表示的特征标的普通乘积

$$\chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R}) = \chi_{\Gamma_i}(\hat{R})\chi_{\Gamma_j}(\hat{R})$$

例：

C_{3v}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	A_2
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	A_1
$E \otimes E$	4	1	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

一维表示的自身直积是全对称表示。

直积表示

定理5：只有当不可约表示Γ_i与Γ_j^*等价时，直积表示 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 才含有全对称表示。

证：由可约表示分解定理，第k个不可约表示出现的次数：

$$a_k = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_k^*(\hat{R})\chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R})$$

全对称表示出现的次数：

$$a_1 = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R}) = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R})\chi_{\Gamma_j}(\hat{R})$$

$$= \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R})[\chi_{\Gamma_j^*}(\hat{R})]^* = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R})[\chi_{\Gamma_j^*}(\hat{R})]^*$$

$$= \quad \delta_{\Gamma_i, \Gamma_j^*}$$

直积表示

推论4：只有不可约表示的直积 $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 包含不可约表示 Γ_i 时，$\Gamma_i^* \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 才包含全对称表示。

很多时候，只涉及实表示；此时，定理5和推论4可表述为：

只有当不可约表示 $\Gamma_i = \Gamma_j$ 时，直积表示 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 才含有全对称表示。

只有不可约表示的直积 $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 包含不可约表示 Γ_i 时，$\Gamma_i \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 才包含全对称表示。

习题

22. 试证：如果Γ_i为非全对称的不可约表示，则：$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} = 0$ 。

23. 导出D_3群的特征标表。

24. 试求具有如下阶和类数的群的不可约表示的维数：(a) 12阶，4类；(b) 24阶，5类；(c) 32阶，11类(有两种可能的答案)。

25. 下面给出某些可约表示的特征标值，试将每个表示写成不可约表示的直接和。

(a) C_{2v}群	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
	5	-3	3	-1
(b) C_{3v}群	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
	292	-119	8	
(c) C_3群	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	
	4	1	1	

26. 求C_{3V}群的$13A_1 \oplus 46A_2 \oplus 287E$ 表示的$\chi(\hat{C}_3^2)$ 。

27. 请将下面每个直积写成不可约表示的和: (a) C_{3V}群的$A_2 \otimes E$；(b) T_d群的$T_1 \otimes E$；(c) C_{3V}群的$E \otimes E \otimes E$；(d) D_{3h}群的 $E' \otimes E'$ 。

§3.4 群论与量子力学

微观体系的状态，是用一组相互对易的力学量的共同本征函数来分类的。例如：

氢原子：　$\hat{H}$　$\hat{L}^2$　$\hat{L}_z$

双原子分子：　$\hat{H}$　$\hat{L}_z$ $(|\hat{L}_z|)$

多原子分子？

在分子的平衡构型下，分子的电子哈密顿量和分子振动哈密顿量都在对称操作下不变，因此对称操作算符与分子的电子哈密顿量、振动哈密顿量对易。

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \qquad \hat{R} \in G \qquad \boxed{\hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1} = \hat{H}}$$

分子波函数的对称性分类

下面将说明：分子的波函数构成分子点群的不可约表示的基函数，从而分子波函数可按点群的不可约表示分类

(i) 非简并情形

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad \hat{R}\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i \hat{R}\psi_i \quad \Rightarrow \quad \boxed{\hat{H}\hat{R}\psi = \varepsilon_i(\hat{R}\psi_i)}$$

$\hat{R}\psi_i$也是哈密顿算符的本征函数，且本征值为ε_i，它只能与ψ_i差常数。

$$\hat{R}\psi_i = C\psi_i \qquad \hat{R}^n\psi_i = C^n\psi_i = \psi_i \qquad \boxed{C = 1, \quad -1}$$

非简并波函数构成点群的一个一维表示的基。

分子波函数的对称性分类

（ii）简并情形

$$\hat{H}\psi_{in} = \varepsilon_i \psi_{in} \quad n = 1, \cdots, g$$

$$\boxed{\hat{H}(\hat{R}\psi_{in}) = \varepsilon_i(\hat{R}\psi_{in})}$$

$\hat{R}\psi_{in}$ 仍是哈密顿算符本征值为 ε_i 的本征函数：

$$\hat{R}\psi_{in} = \sum_{m=1}^{g} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}\psi_{im}$$

展开系数 $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$ 是常数，

这组简并波函数在对称操作 R 作用下满足封闭性，以它为基，可得对称操作 R 的矩阵表示：

$$\hat{R}(\psi_1, \cdots, \psi_g) = (\psi_1, \cdots, \psi_g)\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{gg} \end{pmatrix}$$

这组简并波函数构成点群的 g 维表示的基。

分子波函数的对称性分类

如果：能级简并度完全由体系的几何构型对称性决定，则：这个g维表示是点群的不可约表示。

若能级的简并不是由体系的几何对称性引起的（称偶然简并），则这个g维表示可以是可约表示。但这种情形在分子体系中极为罕见。

若分子哈密顿量是点群的对称算符，则分子的波函数构成分子所属点群的不可约表示的基函数。

分子的电子或振动波函数可以按点群的不可约表示分类，能级简并度等于不可约表示的维数。

例如：

NH_3	C_{3V}	不可约表示：	A_1，A_2，E	能级简并度为1或2
H_2O	C_{2V}	不可约表示：	A_1，A_2，B_1，B_2	能级简并度为1

不可约表示基函数的正交性

例： 考虑单变量函数作为 C_i 点群的不可约表示的基函数，则：

C_i	E	i
A_g	1	1
A_u	1	-1

A_g $$\hat{i}f(x) = f(\hat{i}^{-1}x) = f(-x)$$

$$\hat{i}f(x) = 1 \cdot f(x)$$

$f(x)$ —— 偶函数

A_u $$\hat{i}g(x) = -1 \cdot g(x)$$

$g(x)$ —— 奇函数

积分： $$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) f_2(x) dx \overset{???}{=} 0$$ [课堂问答]

该积分如果不为 0，必须 f_1 与 f_2 同是奇函数，或者同是偶函数。

即： 它们必须属于 C_i 点群的同一不可约表示。

推广:属于不同不可约表示的基函数相互正交

不可约表示基函数的正交性

定理6：设 φ_n^i 和 $\varphi_{n'}^j$ 属于群G的不可约表示Γ_i和Γ_j，则：

$$\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau \propto \delta_{ij}\delta_{nn'} \qquad (= \delta_{ij}\delta_{nn'} \frac{1}{l_i}\sum_m \int \varphi_m^{i*}\varphi_m^j d\tau)$$

即属于不同的不可约表示的基函数相互正交。（基函数正交定理）

证明：

由群表示基函数的定义：$\hat{R}\varphi_n^i = \sum_m^{l_i} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}\varphi_m^i \qquad \hat{R}\varphi_{n'}^j = \sum_{m'}^{l_j} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'}\varphi_{m'}^j$

设：$\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = A$

因定积分为一数值,故：$\hat{R}\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \hat{R}A = A$

$$= \int \left[\sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \varphi_m^{i*}\varphi_{m'}^j \right] d\tau \qquad \text{(基函数的定义)}$$

$$= \sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \int \varphi_m^{i*}\varphi_{m'}^j d\tau$$

不可约表示基函数的正交性

$$\hat{R}\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \hat{R}A = A$$

$$= \int \left[\sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j \right] d\tau$$

$$= \sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau$$

上式对所有对称操作求和，得：

$$左 = \sum_{\hat{R}}^{h} \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \sum_{\hat{R}}^{h} A = hA$$

$$右 = \sum_m \sum_{m'} \left\{ \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau \right\}$$

（广义正交定理）

$$= \delta_{ij}\delta_{nn'}\left(\frac{h}{l_j} \sum_m \sum_{m'} \delta_{mm'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau\right) = h\delta_{ij}\delta_{nn'} f$$

故有：

$$A = \delta_{ij}\delta_{nn'} f \propto \delta_{ij}\delta_{nn'}$$

（证毕）

不可约表示基函数的正交性

不可约表示基函数正交定理对于群论的化学应用具有重要的意义

例如：在微扰论和线性变分法计算中，特别是分子轨道计算和分子光谱的跃迁选律中，都经常需要计算这样的积分：

$$\left\langle \varphi \middle| \psi \right\rangle = ? \qquad \left\langle \varphi \middle| \hat{Q} \middle| \psi \right\rangle = ?$$

基函数正交定理及其下面的推论可以告诉我们这些积分是否为零

不可约表示基函数的正交性

推论5：设分子的波函数ψ_i和ψ_j属于分子点群的不可约表示Γ_i和Γ_j，物理量$\hat{Q}$按不可约表示Γ_h变化，则积分：$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j d\tau$

不为零的必要条件是$\Gamma_h \otimes \Gamma_j$包含$\Gamma_i$。

或者说：$\Gamma_i^* \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$必须包含全对称表示。

推论5称为非零矩阵元判断定理（或称非零积分判断定理）

* 上述定理和推论不告诉不为零的积分的具体数值。

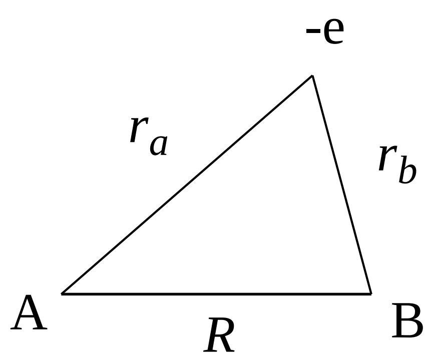
* 上述定理和推论只是给出积分不为零的必要条件。

即：即使满足对称性要求，也不保证积分一定不是零。（也可能由于其他原因使积分为零或接近为零）。

示例：异核双原子分子

双原子分子(异核)的 MO 法处理

单电子哈密顿算符为： $\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$



单电子哈密顿算符是$C_{\infty V}$点群的对称算符：

$$\hat{R}\hat{h} = \hat{h}\hat{R} \qquad \hat{R} \in G$$

其本征函数（分子轨道）属于点群的不可约表示：

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

其中，φ_1，φ_2 为原子轨道(AO)。

示例：异核双原子分子

考虑：　$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$

φ_1, φ_2 能否有效组合成分子轨道取决于积分：$\beta = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle$

为什么？［课堂问答］

设 φ_1, φ_2 分别为A原子的1s轨道和B原子的$2p_x$轨道。

$$\varphi_1 \;---\; (1s) \;----\Sigma^+\; (A_1) \qquad \varphi_2 ----(2p_x)----\Pi\,(E_1)$$

则由非零矩阵元判断定理可严格得出：

$$\beta = \langle \varphi_1 | \hat{h}\varphi_2 \rangle = 0$$

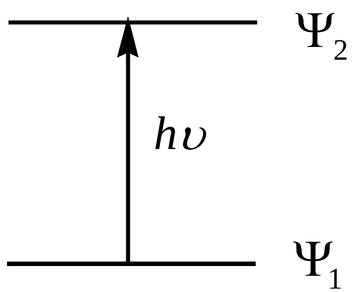
因此，A原子的1s轨道和B原子的$2p_x$轨道不能有效组合成分子轨道。

只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。

示例：光谱跃迁选择定律

由含时微扰理论，两个量子态间的光跃迁能否发生，取决于积分：

$$\int \Psi_2^* \hat{Q} \Psi_1 d\tau \neq 0$$



其中 Ψ_1, Ψ_2 分别为基态和激发态波函数，$\hat{Q}$ 为跃迁矩算符，可以为电偶极、四极、磁偶极等；但对于线性光吸收和光发射，最重要的是电偶极矩算符：

$$\hat{Q} = \hat{\vec{\mu}}$$

$$\hat{\mu}_x \sim x$$

$$\hat{\mu}_y \sim y$$

$$\hat{\mu}_z \sim z$$

其三个分量的对称性与笛卡尔坐标分量相同。
由非零矩阵元判断定理可得积分不为零的条件：

$$\Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_{\Psi_1} \supset \Gamma_{\Psi_2}$$

例如，若 $\Gamma_x \otimes \Gamma_{\Psi_1} \supset \Gamma_{\Psi_2}$ 则跃迁是电偶极允许的，且谱带是 x 方向偏振的。

不可约表示基函数的构成法（投影算子）

一组普通函数 $(f_1, f_2, \cdots)$，不是不可约表示的基函数，想通过它们的线性组合得到不可约表示的基函数，即：将它们线性组合，且选组合系数：

$$\{\varphi_k = c_{1k} f_1 + c_{2k} f_2 + \cdots\}$$

使 $\{\varphi_k\}$ 是不可约表示的基。

例：分子轨道法中，原子轨道相互作用形成MO：

$$\begin{array}{cccc} \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 & \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \cdots \\ a_1 & a_2 & a_1 & \end{array}$$

MO（LCAO）：
$$\psi_i = c_{1i} f_1 + c_{2i} f_2 + \cdots$$

其中涉及许多积分运算。由于MO属于点群的不可约表示，如果先将AO组合为对称匹配线性组合，再具体计算，基的正交性将使计算简化：

$$\{f\} \xrightarrow{symmetr.} \{\varphi_k^{a1}\}, \{\varphi_l^{a2}\}, \cdots \xrightarrow{calc.} \{\psi_i^{a1}\}, \{\psi_i^{a2}\}, \cdots$$

不可约表示基函数的构成法（投影算子）

定理7：引入不可约表示的投影算子：

$$\hat{P}^{i}=\frac{l_i}{h}\sum_{\hat{R}}\chi_i(R)^*\hat{R}$$

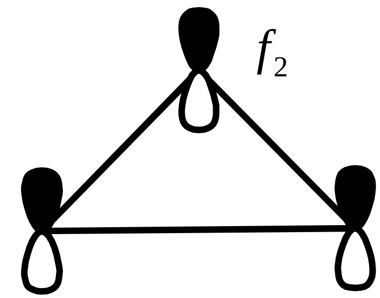
如果 f 为 $\hat{R}\in G$ 可以作用的任一函数，则 $g^{i}=\hat{P}^{i}f$ 属于 G 的不可约表示 Γ_i。（不可约表示 Γ_i 的基函数）

新函数是一些函数的一个线性组合，它是不可约表示的基。称为对称匹配的线性组合（SALC）。

注意：原子轨道的SALC一般不是分子轨道，但特殊情况下可能就是分子轨道。

示例：环丙烯基的大π键

环丙烯基(C_3H_3).



（1）设3个C的$2p_z$轨道：　f_1，f_2，f_3

（2）环丙烯基属D_{3h}点群，用C_3子群处理。特征标表为：

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ε	ε^*
E_2	1	ε^*	ε

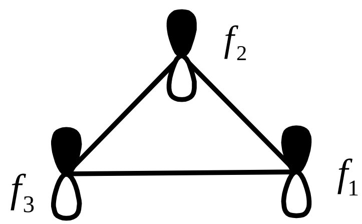
其中：

$$\varepsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}} = \cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

E_1和E_2表示的基函数是什么？［课堂问答］

示例：环丙烯基的大π键

（3）AO基变换：



C_3	E	C_3	$C_3^{\,2}$
f_1	f_1	f_2	f_3
f_2	f_2	f_3	f_1
f_3	f_3	f_1	f_2
$\chi_{\Gamma\pi}$	3	0	0

$$\hat{E}(f_1,f_2,f_3)=(f_1,f_2,f_3)=(f_1,f_2,f_3)\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3(f_1,f_2,f_3)=(f_2,f_3,f_1)=(f_1,f_2,f_3)\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$$

推广：每个基（AO）对可约表示特征标的贡献：

$$\hat{R}f_i=\begin{cases} f_i & & \text{对}\chi_{\Gamma\pi}\text{的贡献} & 1\\ -f_i & & \cdots & -1\\ f_j & j\neq i & \cdots & 0\\ af_i+bf_j & j\neq i & \cdots & a\end{cases}$$

示例：环丙烯基的大π键

（4）可约表示分解：

$$\boxed{a_j = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_j^*(\hat{R})\chi_{\Gamma\pi}(\hat{R})}$$

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ε	ε*
E_2	1	ε*	ε
$\chi_{\Gamma\pi}$	3	0	0

代入，得：

$$a_A = \frac{1}{3}(1\cdot 3 + 1\cdot 0 + 1\cdot 0) = 1$$

$$a_{E_1} = \frac{1}{3}(1\cdot 3 + \varepsilon^*\cdot 0 + \varepsilon\cdot 0) = 1$$

$$a_{E_2} = \frac{1}{3}(1\cdot 3 + \varepsilon\cdot 0 + \varepsilon^*\cdot 0) = 1$$

得：

$$\Gamma_\pi = A \oplus E_1 \oplus E_2 = A \oplus E$$

由3个C的$2p_z$轨道，可以组合出1个A对称性的分子轨道，2个E对称性的（简并）分子轨道。

示例：环丙烯基的大π键

(5) 求SALC：

$$\boxed{\hat{P}^j = \frac{l_j}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_j^*(\hat{R})\hat{R}}$$

C_3	E	C_3	C_3^2
f_1	f_1	f_2	f_3
f_2	f_2	f_3	f_1
f_3	f_3	f_1	f_2

代入，得：

$$\varphi^A \propto \hat{P}^A f_1 = \frac{1}{3}(1\cdot\hat{E} + 1\cdot\hat{C}_3 + 1\cdot\hat{C}_3^2) f_1$$

$$= \frac{1}{3}(f_1 + f_2 + f_3)$$

$$\varphi^{E_1} \propto \hat{P}^{E_1} f_1 = \frac{1}{3}(f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3)$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

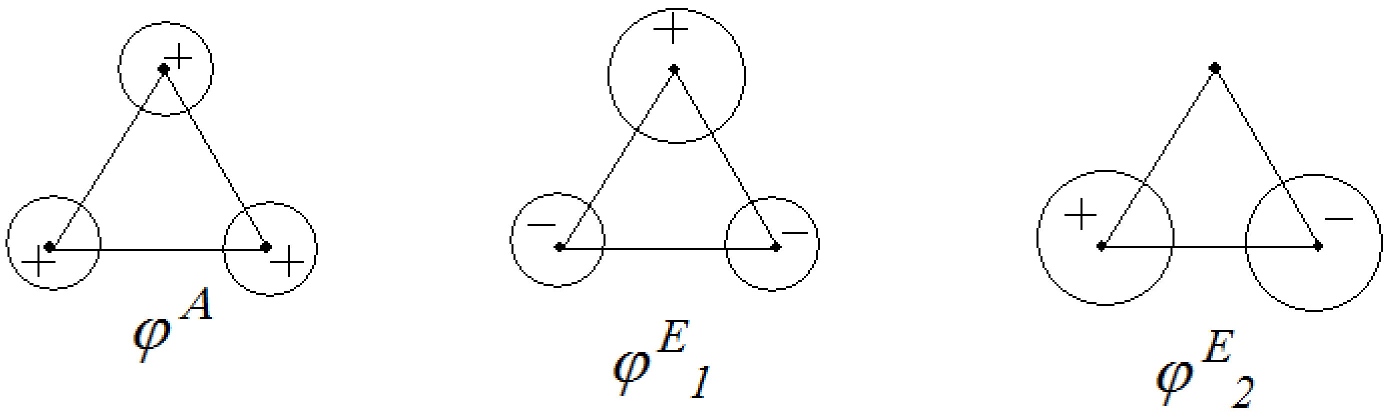
$$\varphi^{E_2} \propto \frac{1}{3}(f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3)$$

变为实系数：

$$E: \begin{cases} \varphi_1^E \propto \dfrac{1}{3}(2f_1 - f_2 - f_3) \\ \varphi_2^E \propto \sqrt{3}(f_2 - f_3) \end{cases}$$

示例：环丙烯基的大π键

三个SALC（“对称轨道”）的图形为：



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear,rotations	quadratic
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

分支规则

由于子群的群元素之间的乘法关系与在母群中是一样的，因此母群与子群不可约表示之间是按照某些固定的规则相联系，称分支规则。（相关表）

例：

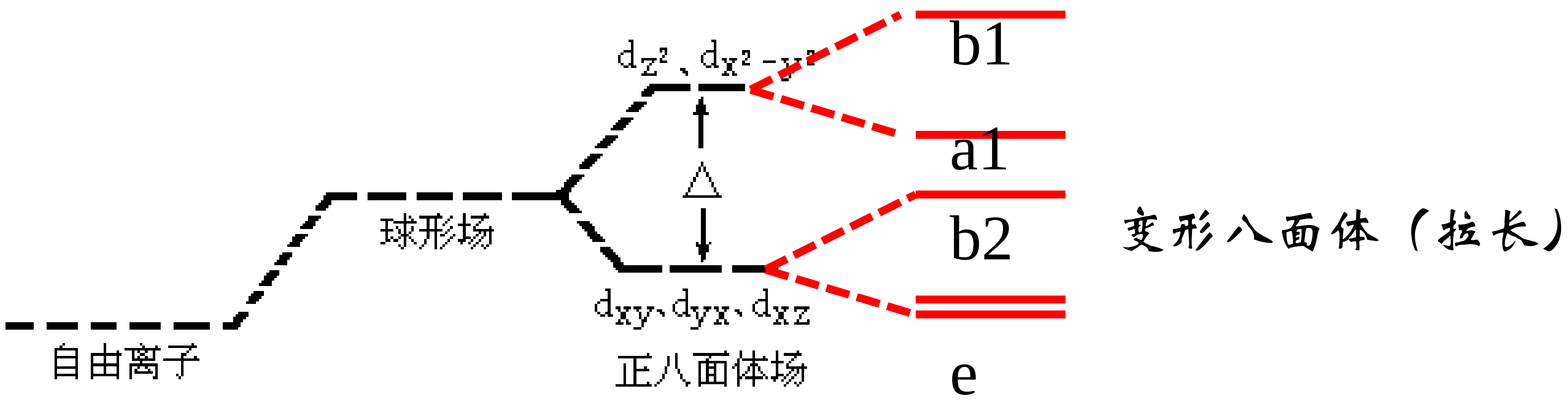
O_h	D_{4h}	C_{4h}	………
A_{1g}	A_{1g}	A_1	
A_{2g}	B_{1g}	B_1	
E_g	$A_{1g}+B_{1g}$	B_1	
T_{1g}	$A_{2g}+E_g$	B_1	
T_{2g}	$B_{2g}+E_g$	B_1	
……			

示例：d轨道晶体场分裂

自由离子的五个d轨道是简并的（忽略旋轨耦合）。在晶体场中，因对称性降低，五个d轨道的简并将解除或部分解除。五个d轨道将按晶体场对称性分类：

$$d_{xy} \propto xy \qquad d_{zx} \propto zx \qquad d_{yz} \propto yz$$

$$d_{z^2} \propto 2z^2 - x^2 - y^2 = 3z^2 - r^2 \qquad d_{x^2-y^2} \propto x^2 - y^2$$



群轨道与分子轨道

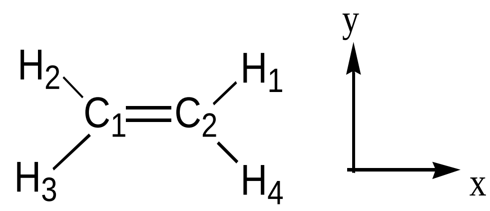
- 群轨道与MO均是点群不可约表示的基，按对称性分类
- AO为基，构成可约表示；AO经过投影算子，得到群轨道
- 若某个不可约表示的群轨道唯一，则该群轨道归一化后即为MO
- 若某个不可约表示的群轨道有多个，则它们之间线性组合得到MO
- 不同不可约表示的群轨道间不能组合（基函数正交）
- 群轨道可以共轭成对出现，可以线性组合得到实的MO

AO → SALC → MO

习题

28. 对于C_2H_4分子，用4个H的1s原子轨道构成D_{2h}点群的可约表示。（1）将该可约表示约化；

（2）求对称轨道（群轨道）。



29. 试导出环丁二烯大π键电子MO中属于C_4群A表示的对称轨道（群轨道）。

30. 试用群论方法定性画出NO_2和CO_3^{2-}中π电子MO能级图。

31. 光谱产生的必要条件是跃迁偶极矩不为零。试用群论判断H_2O分子的下列跃迁是否为零（基态A_1，激发态B_1）： $\int \Psi_{A_1}^{*} \mu_x \Psi_{B_1} d\tau$， $\int \Psi_{A_1}^{*} \mu_y \Psi_{B_1} d\tau$，

$\int \Psi_{A_1}^{*} \mu_z \Psi_{B_1} d\tau$

本章小结

- ✓ 对称操作的矩阵表示；
- ✓ 群表示（定义、可约与不可约表示、不可约表示的特征标表）；
- ✓ 不可约表示的性质：广义正交定理、特征标正交定理、可约表示的分解、基函数正交定理、投影算符方法；
- ✓ 分子波函数可按点群的不可约表示分类、直积表示、分支规则